

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04131

研究課題名(和文) 惑星内部の流動を支配する拡散クリープの可視化とその流動則の再構築

研究課題名(英文) Experimental visualization of diffusion creep of earth and planetary materials

研究代表者

野口 直樹 (NOGUCHI, Naoki)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・助教

研究者番号：50621760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：拡散クリープの実態を明らかにするべく、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて、氷やクラスレートハイドレートの高圧条件下での同位体トレーサー拡散実験を行った。イメージングラマン分光器による同位体トレーサー拡散プロファイル測定により、サブミクロン分解能で粒界近傍の物質移動を明らかにすることができた。また、ダイヤモンドアンビルのラマンシフトを解析することによって、DAC試料室内の高圧分布を明らかにできることが分かった。これにより拡散クリープ発現の証拠である応力誘起拡散を可視化することが期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球をはじめとする岩石型惑星と大型氷天体のマントルにおいては、構成物質が拡散クリープ機構で塑性変形することによって流動すると考えられている。これまでの実験技術では拡散クリープによる物質の変形を直接観察するのが困難であった。本研究によって開発された実験技術によって、拡散クリープの直接的な証拠である応力誘起拡散を可視化できる可能性があることが分かった。この技術を引きつぎ発展させれば、拡散クリープの微視的な機構について解明でき、既存の流動則を修正できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：To investigate the mechanism of diffusion creep, which is the dominant deformation process in the mantles of rocky and icy planets, the isotope-tracer diffusion experiments of ices and clathrate hydrates were conducted under stress condition using a diamond anvil cell. The tracer diffusion profiles around grain boundaries were revealed with a sub-micron spatial resolution by Raman mapping. Furthermore, the stress fields in the diffusion-cupules were visualized by the Raman maps of F2g mode of the diamond anvil. These techniques enable us to observe stress-induced diffusion, which controls diffusion creep.

研究分野：地球惑星物質学

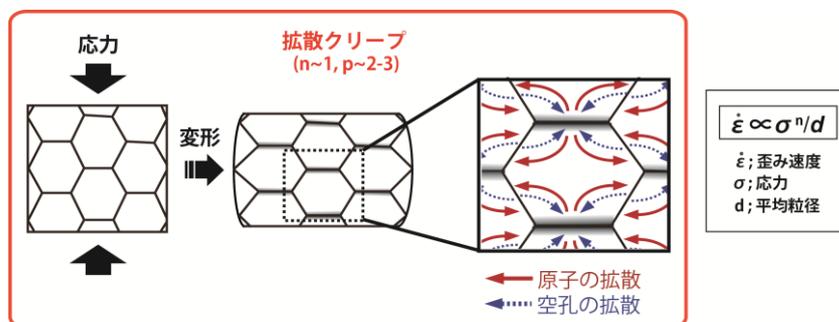
キーワード：拡散クリープ 氷 メタンハイドレート 高圧 ラマン分光 圧力誘起非晶質化 赤外分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

拡散クリープとは、低応力下において、物質の圧縮の応力の働く面に空孔が、引張の応力が働く面に原子が、体拡散や粒界拡散で集まって塑性変形が起きる現象のことである(図1)。地球惑星内部のマントルの熱対流応力は低く、マントル構成物質は拡散クリープで流動すると考えられている。図1のような応力に誘起される原子の拡散を直接観察するのは大変困難であり、拡散クリープの実態は定かでない。材料力学分野でも拡散クリープについて研究がなされているが、専らシミュレーションに頼っているのが現状である。このように拡散クリープの実験的な研究が大きく立ち遅れている原因としては、(1)発現する応力が大変低いため、歪みと応力の関係を調べるのが難しいこと、(2)応力によって誘起される多結晶組織全体にわたる大規模な原子拡散を可視化する技術がなかったことが挙げられる。

一方で、変形量と拡散による原子と空孔の輸送量の釣り合いの関係から理論的に拡散クリープの流動則の式が導かれており、マントルダイナミクスを計算する際に広く用いられている(Herring 1950 J.Appl.Phys.; Coble 1963 J.Appl.Phys.)。しかし、この式には拡散の異方性や、物質ごとに異なる欠陥の微視的拡散機構の違いが考慮されていないという問題点があり、低応力条件の流動則を見直す必要がある。



2. 研究の目的

申請者はこれまでにラマン分光マッピング測定を用いて同位体トレーサー分布を可視化することによって、氷多結晶体とその高圧相の水素の自己拡散係数の測定に成功している(e.g. Noguchi and Okuchi 2020 Icarus)。この方法によって、従来の拡散研究で使われていた2次元イオン質量分析法(SIMS)などでは実現できない多結晶組織全体に渡る拡散現象を調べることができるようになった。本研究では、複数の拡散機構の異なる複数の物質について、拡散クリープの直接的な証拠である応力誘起拡散をラマン分光マッピング測定により可視化する。この結果に基づいて拡散クリープの微視的メカニズムについて考察をし、流動則の式を改良することを目指す。

3. 研究の方法

同位体トレーサーとして重水素を用いて、試料の多結晶体拡散対を作る。この拡散対にダイヤモンドアンビルセル(DAC)などを用いて、一軸応力を長時間、印可して変形させる。変形実験中は、拡散対の温度を融点近くに保つようにする。DACは試料を1軸加するものであり、固体試料中では応力分布が生じる。試料の分析プローブとして顕微ラマン分光器や顕微赤外分光器を用いて、定期的にマッピング測定を行い、多結晶体の試料の2次元拡散プロファイルを明らかにする。また、拡散実験中の多結晶体試料の応力分布を明らかにし、試料内部の応力と拡散係数の関係を調べる。

4. 研究成果

(1) 高压氷およびクラスレートハイドレートの拡散実験

高压氷, メタンハイドレート, テトラヒドロフラン(THF)ハイドレートの水素同位体拡散実験を行い、顕微赤外分光マッピング測定により、 $40\ \mu\text{m}$ の空間分解能で同位体拡散プロファイルを可視化することが出来た(図 2a, b)。これらの物質の拡散係数の大小関係は、メタンハイドレート < 高压氷 < THF ハイドレート となることが分かった。さらに、分析プローブとして、レーザー走査型のイメージングラマン分光器を用いると、高压氷やハイドレート多結晶体のサブミクロンの空間分解能で粒界近傍の拡散プロファイルを明らかにすることができた(図 2c)。また、試料と接するダイヤモンドアンビルのラマンシフトは応力に依存して変化しており、アンビルのラマンシフトの2次元マップを調べることでDAC 試料室内の応力分布を明らかにできる。試料内部の応力分布と拡散の関係を明らかにするため、実験データの解析を進めているところであり、応力誘起拡散を可視化できる可能性がある。

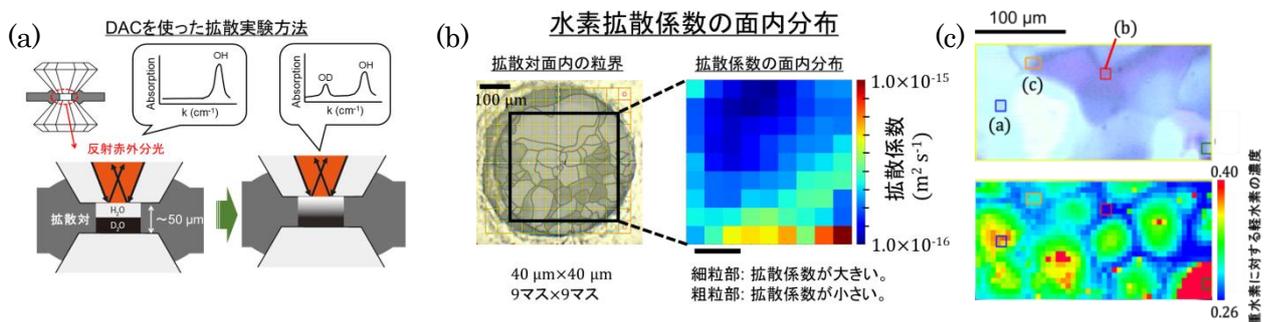


図 2. (a)DAC を使った同位体拡散実験の方法(Katoh et al. 2002 Science), (b)IR による氷 VI 相の水素拡散実験結果 (c)イメージングラマン分光法による氷の VI 相の水素拡散実験結果(藤井豊, 令和 4 年度徳島大学大学院修士論文)

(2) メタンハイドレートの圧力誘起非晶質化

上述の応力誘起拡散研究の過程で、メタンハイドレートが圧力誘起で非晶質化 (pressure-induced amorphization, PIA)する様子が、ラマン/赤外分光法によって観察された(図 3a)。CH 伸縮振動領域のラマンスペクトルには、M ケージと S1 ケージのそれぞれに含まれるメタン分子に起因する 2 本の ν_1 モードバンドが現れる(図 3b)。100 K で加圧すると、2.6 GPa で非晶質化が起こり、 ν_1 モードバンドの幅が急激に広がり始め、3.2 GPa で完全に一本のブロードなバンドになった。非晶質化後の ν_1 モードバンドが 1 本に見えることから、M と S1 の両ケージ中のメタン分子で周囲の環境に大きな差がないことが分かった。また、20 K より低温下で、CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルにメタンの回転振動遷移に起因する吸収バンドが現れるが、非晶質化後は 9 K に冷却してもこれを確認することが出来なかった。このことから、非晶質化後はケージが崩れて密度が上昇し、メタン分子の回転運動は凍結することが推測される。この成果を発表するべく、投稿論文を執筆中である。

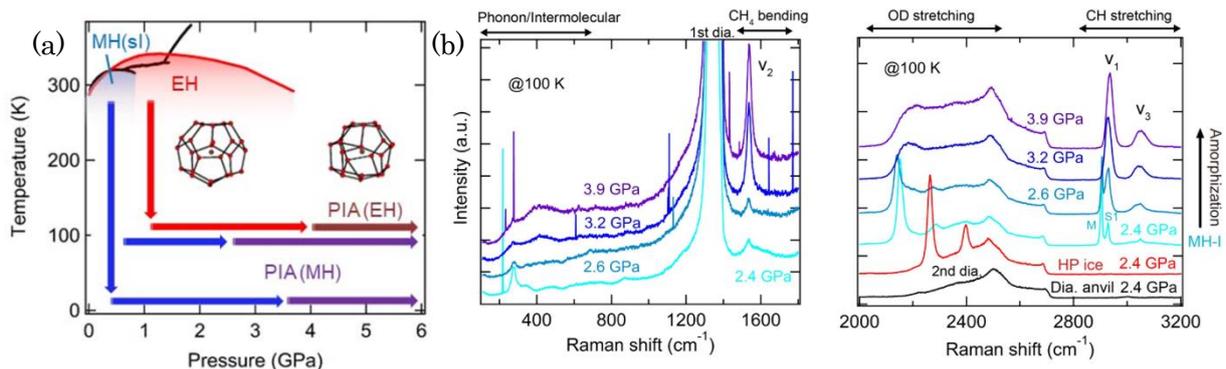


図 3. (a)メタンハイドレート(MH)の圧力誘起非晶質化(PIA)の PT 条件, (b)非晶質過程のラマンスペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Noguchi Naoki	4. 巻 70
2. 論文標題 Measurements for Diffusion Coefficients of Hydrogen in Solids at High Pressures Using Micro-Raman Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 351 ~ 362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunsekikagaku.70.351	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshioka Haruka, Yoshida Ken, Noguchi Naoki, Ueki Tomoyuki, Murai Kei-ichiro, Watanabe Kazuya, Nakahara Masaru	4. 巻 126
2. 論文標題 Microscopic Structure and Binding Mechanism of the Corrosion-Protective Film of Oleylpropanediamine on Copper in Hot Water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6436 ~ 6447
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00526	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Noguchi Naoki, Yonezawa Takuya, Yokoi Yuu, Tokunaga Tomoki, Moriwaki Taro, Ikemoto Yuka, Okamura Hidekazu	4. 巻 125
2. 論文標題 Infrared and Raman Spectroscopic Study of Methane Clathrate Hydrates at Low Temperatures and High Pressures: Dynamics and Cage Occupancy of Methane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 189 ~ 200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09315	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Okamura, T. Mizokawa, K. Miki, Y. Matsui, N. Noguchi, N. Katayama, H. Sawa, M. Nohara, Y. Lu, H. Takagi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki	4. 巻 107
2. 論文標題 Pressure suppression of the excitonic insulator state in Ta ₂ NiSe ₅ observed by optical conductivity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 045141-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.045141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Naoki Noguchi, Takuya Yonezawa, Yu Yokoi, Tomoki Tokunaga, Taro Moriwaki, Yuka Ikemoto, Hidekazu Okamura
2. 発表標題 Dynamics and cage occupancies of methane hydrates at low temperatures and high pressures: An infrared and Raman spectroscopic study
3. 学会等名 10th Asian Conference on High Pressure Research (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平沼 こうた, 門馬 綱一, 景山 真帆, 白石 柚衣, 野口 直樹, 岡村 英一
2. 発表標題 メラノフロジャイトと千葉石のゲスト分子の分子ダイナミクス
3. 学会等名 日本鉱物科学会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口 直樹, 白石 柚衣, 景山 真帆, 横井 優, 黒濱 沙妃, 岡村 英一
2. 発表標題 メタン/エタンハイドレートの圧力誘起非晶質化のその場観察
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 友村 和也, 野口 直樹, 藤井 優輝, 斉藤 隆宏, 芳野 極, 劉 超, 岡村 英一
2. 発表標題 Al, Naドーブ黒リンの高圧合成と物性評価
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒瀨 沙妃, 野口 直樹, 岡村 英一
2. 発表標題 メタンハイドレート 相の生成方法の探索
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口 直樹, 米澤 拓也, 横井 優, 白石 柚衣, 景山 真帆, 森脇 太郎, 池本 夕佳, 岡村 英一
2. 発表標題 低温高圧下でのメタンハイドレートの赤外・ラマン分光測定: 相のケージ占有率, 水和数, メタンの回転運動について
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Saki Kurohama, Naoki Noguchi, Hidekazu Okamura
2. 発表標題 Interaction between host framework and methane molecule in methane hydrate phase up to 40 GPa
3. 学会等名 International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (WIRMS 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Noguchi, Chisaki Teraoka, Yui Shiraishi, Saki Kurohama, Yuu Yokoi, Hidekazu Okamura
2. 発表標題 Dynamics and amorphization of methane hydrates at high pressures and low temperatures
3. 学会等名 International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (WIRMS 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野口 直樹, 横井 優, 寺岡 智紗希, 黒濱 沙妃, 岡村 英一
2. 発表標題 圧力誘起非晶質状態のメタンハイドレートの赤外分光測定
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤井 豊, 米澤 拓也, 岡村 英一, 野口 直樹
2. 発表標題 ダイヤモンドアンピルセルと赤外・ラマン分光法を用いた高圧下での水関連物質の自己拡散係数の測定
3. 学会等名 雪氷研究大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒濱 沙妃, 野口 直樹, 岡村 英一
2. 発表標題 メタンハイドレート III 相の高圧下における振動分光測定
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平沼 こうた, 矢野 隆章, 友村 和也, 岡村 英一, 野口 直樹
2. 発表標題 メタンハイドレート中のメタンの二酸化炭素交換拡散
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂本 誠哉, 友村 和也, 芳野 極, 劉 超, 岡村 英一, 赤浜 裕一, 野口 直樹
2. 発表標題 カルコゲン元素ドーブ黒リンの高圧合成と分光学的評価
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関